

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-87637

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月31日

C 08 J 3/00
C 08 G 61/12
C 08 J 5/00
7/02
D 01 F 6/74

N L J

8115-4F
2102-4J
8720-4F
8720-4F

Z-6791-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 導電性高分子化合物の成形加工方法

⑯ 特 願 昭62-242788

⑰ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑱ 発 明 者 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166-3
⑱ 発 明 者 杉 本 隆 一 大阪府和泉市弥生町3丁目1-5-202
⑲ 出 願 人 吉 野 勝 美 大阪府岸和田市尾生町166-3
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

明 細 書

1. 発明の名称

導電性高分子化合物の成形加工方法

2. 特許請求の範囲

1.) 炭素数が4個以上のアルキル基を側鎖に有する複素5員環式化合物誘導体の重合体を溶媒で膨潤して得たゲル状共役系導電性高分子化合物を成形加工することを特徴とする導電性高分子化合物の成形加工方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、主鎖に共役系が発達した導電性高分子化合物の成形加工方法に関するものである。

さらに詳しくは主鎖に共役系が発達した高分子化合物において、側鎖或いは置換基が結合し、或いは相互作用することによって形成されるゲル状導電性高分子化合物を成形加工する方法に関するものである。

(従来の技術)

高分子化合物の主鎖に共役系が高度に発達した

導電性高分子化合物は電子供与体や電子受容体のドーパントをドーピングすることにより絶縁体-金属転移を生じ、その導電率を任意に制御でき、またこれに伴い光学的、磁気的性質が大きく変化することから、これを利用する様々な機能応用が可能な機能性素材として極めて注目されている。
(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、一般に導電性高分子化合物はあらゆる溶媒に不溶で、かつ加熱によっても溶融しないことから、加工性に乏しいなどの大きな欠点を有していた。これに対し、最近、溶媒に溶解するいくつかの導電性高分子化合物が開発されている。また、加熱による成形可能性も示されたが、いまだ十分な加工性を有しているとはいえないのが現状である。

一方、ゲル状高分子化合物が、古くから数多く知られており、高分子化合物のファイバー、フィルムなどを加工する上で、ゲル延伸などの加工技術も開発されている。

而して、本発明の目的は、導電性成形物として

の複素5員環式化合物誘導体の重合体を容易に成形加工する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題を解決するため鋭意検討した結果、高分子化合物主鎖に共役系が高度に発達した導電性高分子化合物がゲル化可能であることを見出し、これによりその加工性を著しく向上せしめることを可能とした。

すなわち本発明は、炭素数が4個以上のアルキル基を3位、或いは3、4位に有する複素5員環式化合物誘導体を重合し、溶媒で膨潤して得たゲル状共役系導電性高分子化合物を成形加工することの特徴とする導電性高分子化合物の成形加工方法である。

本発明の複素5員環式化合物誘導体の複素5員環を形成する炭素以外の原子としては、酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素などが挙げられる。

本発明の共役系高分子化合物としては、複素5員環式化合物の3位、或いは3、4位に長鎖のアルキル基を有する複素5員環式化合物重合体が用

いられる。特に3位、或いは3、4位に炭素数4個以上のアルキル基を有するポリチオフェン誘導体が都合良く用いられる。

本発明で炭素数4個以上のアルキル基とは、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシルなどの直鎖のアルキル基のほかに、シクロヘキシル、シクロペンチル基のような環状アルキル基、或いはtert-ブチル、イソプロピル基のような分枝構造を有するアルキル基などが挙げられる。これらのアルキル基はハロゲン、ニトロ、シアノ、アルコキシ、アリール、アルケニルなどの基を有していてもよい。また、これらアルキル基の炭素が窒素、酸素、硫黄などのヘテロ原子と置き換わったものでもよい。

本発明で使用する導電性高分子化合物は炭素数が4個以上のアルキル基を側鎖に有する複素5員環式化合物の酸化的カップリング反応によって製造される。

また、2,5-ジハロゲン化した複素5員環式化合

物をマグネシウムと反応させてジグリニャール化した後、ニッケル触媒によりカップリングして重合体を製造する方法によっても合成することができる。

本発明で使用される複素5員環式化合物重合体は、複素5員環式化合物単位が2、5位または2、4位で繰り返し結合している重合体であり、或いは一部架橋構造をもった重合体であっても構わない。これら重合体が溶媒に膨潤してゲル状となるものが用いられる。

複素5員環式化合物の酸化的カップリング反応による具体的な重合方法としては、酸化剤触媒を用いて重合する方法、電気化学的に重合する方法などが挙げられ、中でも酸化剤触媒を用いて重合する方法が重合体を安価かつ容易に得る手段として好ましい。

これらの重合用触媒としては塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化モリブデン、塩化タングステン、塩化錫、塩化アンチモン、五フッ化ヒ素などのルイス酸として知られている化合物が挙げられる。こ

れらのうち、塩化アルミニウムのような酸化力を持たないものや酸化力の弱いものは、塩化第二銅や二酸化マンガンのような酸化剤を用いることも好ましい。

これらの酸化剤触媒を、上記アルキル基置換複素5員環式化合物中に添加することにより室温下で容易に本発明で使用される複素5員環式化合物重合体を製造することができる。また、必要に応じて、この反応系中に不活性溶媒を加えることも反応の制御などが容易に行えるようになるので好ましい方法である。

本発明において、上記共役系高分子化合物をゲル状とする方法は通常、溶媒で膨潤することによって行われる。

膨潤によりゲル化するための溶媒としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物、

アセトニトリル、ベンズニトリル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、水などの極性溶媒などが用いられる。

溶媒は1種又は2種以上の混合物として用いられる。

複素5員環式化合物誘導体の重合体の膨潤ゲル化は、該重合体100重量部に対し、上記溶媒を通常5～10,000重量部使用し、常温～溶媒の沸点で行われる。ゲル化後、目的により溶媒を追加又は一部除去する。成形後の変形、例えば、紡糸した繊維の直径の縮小、フィルムの厚さ減少を可とする場合は比較的低沸点の溶媒の多用が却って好ましいが、上記変形が好ましくない場合は上記と逆の条件の使用がよい。

側鎖として長いアルキル基を導入した共役系高分子化合物では、この基が互いに絡み合い、或いは結合することにより高分子化合物の鎖間に適当な相互作用や結合が生じ、その網目状になった高分子化合物が溶媒を含んで膨潤してゲル状態にな

る。例えば、3位に炭素数が4個以上のアルキル基を側鎖に有するポリチオフェン誘導体を重合時、触媒を多量に使用して長時間重合すると2、5位での結合の他に4位での結合も一部生成するため、溶媒膨潤により高度のゲル状の高分子化合物となる。

上述のゲル状高分子化合物の成形加工法としては、例えば、ゲル状のまま延伸して繊維状にしたり、フィルムに加工することができる。

本発明の導電性高分子化合物の成形物は必要により、ドーバントによってドーブすることにより、導電性を大きく変化させることが可能である。

ここで使用されるドーバントとしては特に制限はなく、導電性の複素5員環式化合物重合体を形成するためにドーブする際に使用されるドーバントとして公知の化合物が使用可能である。このようなドーバントとしてはヨウ素、臭素、塩素、三塩化ヨウ素などのハロゲン化合物、硫酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸などのプロトン酸、三塩化アルミニウム、三塩化鉄、塩化モリブデン、

塩化タングステン、塩化アンチモン、五フッ化ヒ素、三酸化イオウなどのルイス酸、ヘキサフルオロアンチモン酸ニトロシル(NO SbF_6)、ヘキサフルオロヒ酸ニトロシル(NO AsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸ニトロシル($\text{NO CF}_3\text{SO}_3$)、ヘキサフルオロアンチモン酸ニトロイル(NO_2SbF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸ニトロイル($\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$)などの酸化剤、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)などのアルカリ金属、 R_4NA (ここで、Rはアルキル基、Aは陰イオン基を示す)で表されるテトラアルキルアンモニウム塩など各種のドーバント物質が使用可能である。

これらのドーバントを成形物にドーブする方法については特に制限はなく、一般的には成形物とドーバント物質とを接触させればよく、気相、或いは液相中で行われることが多い。

或いは、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF_4)、

ヘキサフルオロヒ酸リチウム(LiAsF_6)、テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム(Bu_4NBF_4)、過塩素酸テトラブチルアンモニウム(Bu_4NClO_4)などの電解質塩を含む電解溶液中で電気化学的にドーブする方法も採用できる。また、上述の成形加工時にドーバントを添加してもよい。

(実施例)

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例1

クロロホルム300ml中に無水塩化第二鉄24gを入れた後、さらに3-オクチルチオフェン6gを加えて30℃で120時間攪拌した。

反応混合物をメタノール1ℓ中に加えて良く攪拌した後、ろ別した不溶解物をメタノール、希塩酸、水、アンモニア水を含むメタノール、蒸留水で十分に洗浄して、減圧下、80℃で10時間乾燥した。

得られた暗緑色の重合体を沸騰したクロロホル

ム50 ■2 中に入れ、2時間加熱したところ、ポリ-3-
- オクチルチオフェンのゲルを得た。

このゲルの一部をピンセットで摘み、ゆっくりと引き上げるにより紡糸することが可能であった。また、ゲル状態からフィルムを延伸して製造することができた。このフィルムを飽和したヨウ素ガスと24時間接触させたところ、 14 s/cm の電導度を示した。

実施例 2

実施例 1 において、3-オクチルチオフェンの代りに3-ドデシルチオフェンを用いることにより、同様にしてポリ-3-ドデシルチオフェンのゲルを得た。同様にして、このゲルの一部をピンセットで摘み、ゆっくりと引き上げるにより紡糸することが可能であった。また、ゲル状態からフィルムを延伸して製造することができた。このフィルムを飽和したヨウ素ガスと24時間接触させたところ、 6 s/cm の電導度を示した。

〔発明の効果〕

本発明のゲル状共役系導電性高分子化合物は、

通常の導電性高分子化合物に比べて加工性が著しく良好であり工業上極めて価値がある。

特許出願人 吉 野 勝 美 (ほか1名)
代 理 人 (7524) 最 上 正 太 郎

Best Available Copy